



(51) МПК
C07C 11/08 (2006.01)
C07C 2/08 (2006.01)
C07C 2/26 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009126060/04, 09.07.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 09.07.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.07.2009

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2011 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 20.09.2011 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: EP 0200654 A1, 10.12.1986. US 5792895 A,
 11.08.1998. SU 992501 A1, 30.01.1983. SU
 1800801 A1, 27.04.1996.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка,
 пр-кт Академика Семенова, 1, директору
 ИПХФ РАН академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Белов Геннадий Петрович (RU),
 Хасаншин Рустем Алмазович (RU),
 Каюмов Руслан Рифатович (RU),
 Кудряшов Владимир Николаевич (RU),
 Алехин Леонид Степанович (RU),
 Потапов Сергей Сергеевич (RU),
 Кустов Александр Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
 Институт проблем химической физики РАН
 (ИПХФ РАН) (RU),
 Казанское открытое акционерное общество
 "Органический синтез" (ОАО
 "Казаньоргсинтез") (RU),
 Закрытое акционерное общество "Инкор
 Инжиниринг" (ЗАО "Инкор Инжиниринг")
 (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУТЕНА-1

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения бутена-1 путем димеризации этилена при давлении 0,5-4 МПа и температуре 50-95°C в среде углеводородного растворителя в присутствии каталитической системы, состоящей из триалкила алюминия - AlR₃, в котором R - углеводородный радикал, содержащий 1-6 углеродных атомов, эфирата титана - Ti(OR)₄, в котором R - углеводородный радикал, содержащий 2-6 углеродных атомов, в присутствии или отсутствии модификатора - эфира, причем по

окончании реакции димеризации в реактор или при выводе из реактора реакционной массы в нее вводят дезактиватор катализатора, характеризующемуся тем, что в качестве дезактиватора катализатора применяют моноалкиловые эфиры этиленгликоля. Применение настоящего способа позволяет повысить селективность процесса и чистоту бутена-1, уменьшить возможность протекания побочных реакций, таких как изомеризации бутена-1 в цис- и транс-бутены-2, снизить степень полимерообразования, улучшить условия труда, улучшить экономические показатели процесса. 2 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 11/08 (2006.01)
C07C 2/08 (2006.01)
C07C 2/26 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009126060/04, 09.07.2009**

(24) Effective date for property rights:
09.07.2009

Priority:

(22) Date of filing: **09.07.2009**

(43) Application published: **20.01.2011 Bull. 2**

(45) Date of publication: **20.09.2011 Bull. 26**

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, direktoru IPKhF RAN
akademiku S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Belov Gennadij Petrovich (RU),
Khasanshin Rustem Almazovich (RU),
Kajumov Ruslan Rifatovich (RU),
Kudrjashov Vladimir Nikolaevich (RU),
Alekhin Leonid Stepanovich (RU),
Potapov Sergej Sergeevich (RU),
Kustov Aleksandr Vasil'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
problem khimicheskoy fiziki RAN (IPKhF RAN)
(RU),
Kazanskoe otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Organicheskij sintez" (OAO "Kazan'orgsintez")
(RU),
Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Inkor
Inzhiniring" (ZAO "Inkor Inzhiniring") (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING BUTENE-1

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing butene-1 via dimerisation of ethylene at pressure 0.5-4 MPa and temperature 50-95°C in the medium of a hydrocarbon solvent in the presence of a catalyst system consisting of trialkyl aluminium - AlR_3 , in which R is a hydrocarbon radical containing 1-6 carbon atoms, titanium etherate - $Ti(OR)_4$, in which R is a hydrocarbon radical containing 2-6 carbon atoms, in the presence or absence of a modifier - ether. At the end of the dimerisation

reaction, a catalyst deactivator is fed into the reactor or into the reaction mass when the reaction mass comes out of the reactor, where the catalyst deactivator used is monoalkyl ethers of ethylene glycol.

EFFECT: use of the method increases selectivity of the process and purity of butene-1, lowers the probability of secondary reactions such as isomerisation of butene-1 into cis- or trans-butene-2, reduces the degree of polymerisation, improves working conditions and improves economic performance of the process.

3 cl, 11 ex, 2 tbl

Изобретение относится к области получения высших α -олефинов, а именно бутена-1 полимеризационной степени чистоты методом каталитической димеризации этилена в среде углеводородного растворителя в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов, содержащих в основном эфират титана - $Ti(OR)_4$,

5 триалкилалюминий - AlR_3 и модификатор, и может найти применение в различных отраслях промышленности, особенно в крупнотоннажном синтезе сополимеров этилена и пропилена, полибутена и олигомеров бутена-1, для получения метилэтилкетона, окисибутилена и др. областях применения.

10 Современная нефтехимическая и химическая промышленность в значительной мере базируется на использовании низших олефинов (этилена и пропилена) в качестве исходного сырья для различного рода синтезов. Бутен-1 является третьим мономером олефинового ряда, внимание к которому не ослабевает в течение последних 20 лет.

15 Хотя в промышленности бутен-1 может быть выделен из бутан-бутиленовой фракции газов крекинга или пиролиза углеводородного сырья, а также из продуктов, образующихся в процессах Фишера-Трошпа, потенциальным промышленным процессом получения высокочистого бутена-1 является каталитическая димеризация этилена. В последние годы в связи с расширением объемов производства и марочного

20 состава сополимеров этилена и/или пропилена с бутеном-1 с улучшенным комплексом свойств возросла потребность в бутене-1.

При каталитическом способе димеризация этилена в бутен-1 может быть осуществлена либо на металлах или окислах металлов на носителях (A. Takahashi et al., Kogyo Kagaku Zasshi. 1963. v.63. p.973, патенты США №3113166, C08F 10/00, 1963; 25 №4000211, C07C 3/10, 1976), либо в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ (K.W.Egger. Trans. Farad. Soc. 1971. v.67. No.575. p.2636, патент США №4484016, C07C 2/04, 1984; яп.патент №61122230, C07C 2/30, 1986), либо в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Однако эти два способа получения бутена-1 характеризуются низкой

30 производительностью и селективностью по бутену-1.

Наиболее простым и дешевым способом получения бутена-1 полимеризационной степени чистоты на сегодня является способ каталитической димеризации этилена в присутствии катализаторов на основе эфиратов титана в сочетании с 35 алюминийорганическими соединениями триалкилами алюминия и различными модификаторами. Роль модификатора сводится к заметному снижению образования полимера, являющимся побочным продуктом в процессе получения бутена-1. В качестве модификаторов применяются различные электронодонорные соединения (эфиры, амины и т.п.). Поэтому применение модификатора обусловлено

40 предъявляемыми требованиями к процессу получения бутена-1.

Именно над этой проблемой и работают в последние 30 лет исследователи в различных странах мира. Наибольший успех на сегодня получен исследователями из Института проблем химической физики РАН (патенты США №5030790, C07C 2/24, 1991; №5037997, C07C 2/24, 1991).

45 Наиболее близким к предложенному изобретению является способ, описанный в европейском патенте №0200654 A1, C07C 11/08, 1986. Процесс димеризации этилена проводился при температуре $55^\circ C$ и давлении 2 МПа на каталитической системе, состоящей из смеси эфирата титана (с добавлением тетрагидрофурана и без него, 50 который применяли в качестве модификатора каталитической системы) и алюминийорганического соединения с использованием в присутствии дезактиватора каталитической системы - первичных или вторичных аминов, которые добавляются в реакционную массу на стадии выделения бутена-1 из реакционной массы. В

технологии получения бутена-1 применение дезактиватора способствует повышению качества выделяемого бутена-1 и его выхода вследствие существенного подавления побочных реакций изомеризации: бутена-1 в цис- и транс-бутены-2, а также подавления полимерообразования на стадии выделения бутена-1 из реакционной массы.

Недостатками процесса по указанному способу являются:

- высокое содержание примесей в готовом продукте - бутене-1;
- в качестве дезактиватора катализатора используются достаточно токсичные химические реагенты из класса алифатических или ароматических аминов (табл.1).

Задачей данного изобретения является разработка способа получения бутена-1, обеспечивающего повышение селективности процесса при температурах 50-90°C за счет снижения образования бутенов-2, вследствие изомеризации бутена-1 в цис- и транс-бутены-2, а также за счет снижения степени полимерообразования в процессе выделения бутена-1 из реакционной массы.

Технический результат достигается тем, что способ получения бутена-1 включает димеризацию этилена в бутен-1 при температурах 50-95°C и давлении этилена 0,3-4 МПа в углеводородном растворителе в присутствии катализаторов $Ti(OR)_4$, AlR_3 и модификатора (например, эфир или без него) с последующим добавлением на стадии выделения бутена-1 более доступного и менее токсичного дезактиватора катализатора - химического соединения из класса моноалкиловых эфиров этиленгликоля. В качестве химического соединения из класса моноалкиловых эфиров этиленгликоля применяют различные целлозоливы.

Таблица №1	
Сравнительная характеристика предельно допустимых концентраций (ПДК) для различных веществ (Вредные вещества в промышленности. Под ред. Н.В.Лазарева. Изд. Химия, 1971, т.1)	
Соединение	ПДК, мг/м ³
Амины	
Анилин	0,1
Смеси аминов (C ₇ -C ₁₀)	1
Циклогексиламин	1
N-метиланилин	3
Метилцеллозольв	80
Этилцеллозольв	200
Бутилцеллозольв	240

При осуществлении предлагаемого способа получения бутена-1 в качестве компонентов катализатора могут быть применены:

- эфиры титана общей формулы $Ti(OR)_4$, в которых R является алкильным радикалом, содержащим 2-6 углеродных атомов, предпочтительно использовать $Ti(OC_4H_9)_4$ и $Ti(O-i-C_3H_7)_4$;
- триалкилалюминий - общей формулы AlR_3 , где R - углеводородный радикал, содержащий 1-6 углеродных атомов, предпочтительнее 2-4 углеродных атомов;
- эфиры - диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, предпочтительно тетрагидрофуран или 1,4-диоксан.

Мольное отношение эфир: $Ti(OR)_4=(0,1\div 2,0):1$.

Мольное отношение $AlR_3:Ti(OR)_4=(2\div 4):1$.

При проведении процесса получения бутена-1 в качестве растворителя могут использоваться алифатические и ароматические углеводороды растворители, такие как: изопентан, гептан, гексан, толуол или их смеси, а также побочные продукты

димеризации этилена - бутен-гексеновая или гексеновая фракция или сам бутен-1 в присутствии или отсутствии толуола.

Предварительно готовят растворы тетраалкоксититана и триалкилалюминия в углеводородном растворителе, представляющем парафиновые углеводороды (изопентан, гептан) или ароматические углеводороды (толуол), или циклопарафиновые углеводороды (циклогексан), или узкие углеводородные фракции («Нефрас» 94-96°C) или непредельные углеводороды (гексеновая или бутен-гексеновая фракция, образующаяся при димеризации этилена, или сам бутен-1) или их смеси.

Концентрация растворов компонентов катализатора может быть от 40 до 250 г/л. В качестве тетраалкоксититана используют предпочтительно $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ или $Ti(OC_4H_9)_4$, а в качестве алюминийорганической компоненты - триэтилалюминий - $Al(C_2H_5)_3$ или триизо-бутилалюминий - $Al(i-C_4H_9)_3$, которые могут содержать 0,5-3% масс. AlR_2Cl .

В один из компонентов катализатора могут вводиться модификаторы, например эфиры. В качестве эфиров используют предпочтительно тетрагидрофуран или диоксан или их смеси. Смешивание производят при температуре (-25) - +40°C и времени выдержки 1-40 минут.

Полученный катализатор разбавляют растворителем до концентрации 0,25-2,5 г/л и направляют в реактор димеризации.

Приготовленный катализатор после разбавления растворителем вводят в реактор, после чего в реакторе поднимают давление 0,5-2,5 МПа за счет подачи этилена и проводят процесс димеризации этилена.

После окончания процесса димеризации в реактор или после вывода из реактора реакционной массы в нее вводят дезактиватор катализатора и направляют реакционную массу на стадию выделения бутена-1 и побочных продуктов - высших олефинов (гексенов и октенов).

Процесс получения бутена-1 может быть осуществлен как в периодическом, так и в непрерывном варианте. Непрерывным методом димеризацию этилена проводят в промышленных условиях на ОАО «Казаньоргсинтез» на установке общей производительностью по бутену-1 20,5 тыс. т/год.

Сущность предлагаемого изобретения иллюстрируется нижеследующими примерами.

Пример 1

В стальной герметичный реактор объемом 250 мл, снабженный пропеллерной мешалкой (число оборотов 1200 в мин), загружают 84 мл гептана 5 мл раствора $Ti(OC_4H_9)_4$ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) и 11 мл $Al(C_2H_5)_3$ ($15 \cdot 10^{-4}$ моль). Температура в реакторе 90°C, давление этилена 2 МПа. После того как прореагирует 50 мл этилена, содержимое реактора направляют на ректификацию (температура куба колонки 130-140°C) и чистоту получаемого бутена-1 анализируют хроматографически на содержание в нем цис- и транс-бутенов-2. В кубе ректификационной колонки определяют содержание полимера, образовавшегося в процессе выделения бутена-1 из реакционной массы.

Пример 2 (по прототипу)

Процесс димеризации проводят аналогично примеру 1, но в присутствии модификатора катализатора на стадии синтеза и добавления дезактиватора катализатора - трибутиламина - на стадии завершения реакции димеризации. Чистоту получаемого бутена-1 и содержание полимера определяют также, как и в примере 1.

Примеры 3-10

В этих примерах приведены данные по димеризации этилена в различных условиях

с введением различных модификаторов катализатора на стадии синтеза и дезактиваторов катализатора - целлозольвов - на стадии завершения реакции димеризации и влияние их на количество образующегося в качестве побочного продукта - полимера и на качество получаемого бутена-1 (см. табл.2).

5

Таблица 2					
№№ опыта	Модификатор, моль	Дезактиватор, моль	Дезактиватор: AlR ₃ моль	Количество, % масс.	
				Полимер	цис- и транс-бутены-2
1	отсутствует	отсутствует	0	4	2,5
2	Тetraгидрофуран, 10×10 ⁻⁴	Трибутиламин, 45×10 ⁻⁴	3	2	1,2
3	Тetraгидрофуран, 10×10 ⁻⁴	Бутилцеллозольв, 5×10 ⁻⁴	0,33	0,02	0,025
4	Тetraгидрофуран, 10×10 ⁻⁴	Бутилцеллозольв, 10×10 ⁻⁴	0,66	0,012	0,012
5	Диоксан, 10×10 ⁻⁴	Этилцеллозольв, 15×10 ⁻⁴	1	0,18	0,02
6	Тetraгидрофуран, 5×10 ⁻⁴	Бутилцеллозольв, 15×10 ⁻⁴	1	0,01	0,01
7	Тetraгидрофуран, 10×10 ⁻⁴	Бутилцеллозольв, 20×10 ⁻⁴	1,3	0,008	0,008
8	Тetraгидрофуран, 10×10 ⁻⁴	Бутилцеллозольв, 30×10 ⁻⁴	2,0	0,006	0,006
9	Тetraгидрофуран, 5×10 ⁻⁴	Бутилцеллозольв, 45×10 ⁻⁴	3,0	0,015	0,012
10	Тetraгидрофуран, 2,5×10 ⁻⁴	Бутилцеллозольв, 10×10 ⁻⁴	0,3	0,15	0,03

10

15

20

В следующих примерах 11 и 12 процесс димеризации этилена проводят на промышленной установке непрерывного действия с объемом реактора 50 м³ (общей производительностью по бутену-1 - 20,5 тыс./т в год).

Пример 11

25

В реактор, в котором поддерживается температура 50°С и находится гексеновая фракция в количестве 15-17 м³, подают 1 кг каталитического комплекса, состоящего из эфирата титана, триизобутилалюминия, тетрагидрофурана в гексеновой фракции, 1200 кг/час этилена. Время контакта катализатора 4 час. Из реактора выходит жидкая реакционная масса 1700 кг/час, состоящая из этилена, бутена-1, изобутана, изобутилена, н-бутана, цис- и транс-бутенов-2, гексенов и октенов, в которую в качестве дезактиватора катализатора подают 1 кг/час трибутиламина, и всю эту массу направляют в блок разделения (температура испарителя 127°С), а затем в ректификационную колонну. После ректификации на склад в качестве товарной продукции поступает 1-бутен (99,1% чистоты), содержащий в своем составе до 0,8% масс. цис- и транс-бутенов-2.

30

35

Пример 12

Процесс димеризации этилена проводится аналогично примеру 11 за исключением того, что вместо трибутиламина подают бутилцеллозольв. После ректификации на склад в качестве товарной продукции поступает бутен-1 (99,8% чистоты), содержащий в своем составе до 0,1% масс. цис- и транс-бутенов-2.

40

Проведение процесса получения бутена-1 в указанных выше условиях позволяет:

- повысить селективность процесса и тем самым увеличить выход бутена-1;
- существенно уменьшить протекание на стадии выделения бутена-1 побочных реакций, таких как полимерообразование, изомеризации бутен-1 в бутены-2.

45

Таким образом, анализ существующей научно-технической и патентной литературы показал, что заявленная совокупность признаков отвечает критерию промышленной применимости, а также подтверждает соответствие заявляемого изобретения критериям новизны и существенным отличиям.

50

Формула изобретения

1. Способ получения бутена-1 путем димеризации этилена при давлении 0,5-4 МПа и температуре 50-95°C в среде углеводородного растворителя в присутствии каталитической системы, состоящей из триалкила алюминия - AlR_3 , в котором R - углеводородный радикал, содержащий 1-6 углеродных атомов, эфирата титана - $Ti(OR)_4$, в котором R - углеводородный радикал, содержащий 2-6 углеродных атомов, в присутствии или отсутствии модификатора - эфира, причем по окончании реакции димеризации в реактор или при выводе из реактора реакционной массы в нее вводят дезактиватор катализатора, отличающийся тем, что в качестве дезактиватора катализатора применяют моноалкиловые эфиры этиленгликоля.

2. Способ получения бутена-1 по п.1, отличающийся тем, что в качестве моноалкилового эфира этиленгликоля применяют этицеллозольв или бутилцеллозольв.

3. Способ получения бутена-1 по п.1, отличающийся тем, что молярное соотношение целлозольв: $AlR_3=0,33-3$.